

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006699

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.CI.

H01M 8/02
 C08K 3/04
 C08L 27/18
 C09D 5/24
 C09D 7/12
 C09D127/18
 H01M 4/88
 H01M 4/96
 H01M 8/10

(21)Application number : 11-178762

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1999

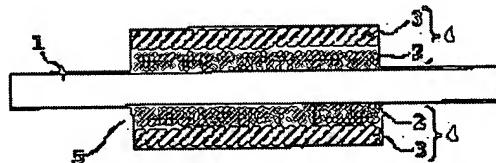
(72)Inventor : HITOMI MIYAKO

(54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE FILM AND ELECTRODE JOINED ELEMENT FOR SOLID POLYMER FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell having a low internal resistance by integrating an catalyst layer and a gas diffusion layer of an electrode into both sides of an electrolyte film for integrating the electrode into the electrolyte.

SOLUTION: In a solid polymer electrolyte film and electrode joined element 5 of a solid polymer fuel cell, a catalyst layer 2 are integrated into a gas diffusion layer 3 formed of a paste containing a carbon powder and a fluororesin, and a solid polymer electrolyte film 1 is integrated into an electrode 4. Since the gas diffusion layer 3 formed of the paste is used instead a carbon paper or carbon cloth, the contact resistance between the catalyst layer 2 and the gas diffusion layer 3 is reduced. The electrode 4 integrating the gas diffusion layer 3 into the catalyst layer 2 is joined to both sides of the solid polymer electrolyte film 1 so that the catalyst layer 2 abuts on the solid polymer electrolyte film 1 and the electrode 4 is integrated into the solid polymer electrolyte film 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-6699

(P2001-6699A)

(43)公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	E 4 J 0 0 2
C 08 K 3/04		C 08 K 3/04	4 J 0 3 8
C 08 L 27/18		C 08 L 27/18	5 H 0 1 8
C 09 D 5/24		C 09 D 5/24	5 H 0 2 6
7/12		7/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 6 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平11-178762	(71)出願人 000005234 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(22)出願日	平成11年6月24日 (1999.6.24)	(72)発明者 人見 美也子 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

(74)代理人 100077481
弁理士 谷 義一 (外2名)

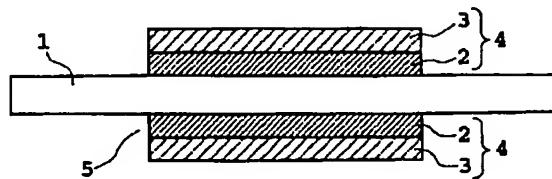
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜・電極接合体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 内部抵抗の小さい固体高分子電解質膜・電極接合体、および固体高分子電解質膜・電極接合体の簡単な製造方法を提供すること。

【解決手段】 カーボン粉末を含有するペーストからガス拡散層を形成することによって、固体高分子電解質膜と触媒層とガス拡散層とを一体化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜、および、該固体高分子電解質膜の両面に、触媒層とガス拡散層とから成る電極を具えた固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜・電極接合体であって、前記電極において、触媒層と、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストから形成されたガス拡散層とは一体であり、さらに前記固体高分子電解質膜と電極とが一体であることを特徴とする固体高分子電解質膜・電極接合体。

【請求項2】 前記フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質膜・電極接合体。

【請求項3】 A. (1) 剥離性シート上に、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストを塗布して、ガス拡散層を形成し、

(2) 該ガス拡散層上に、触媒を含有するペーストを塗布して、触媒層を形成する、
ことにより電極を形成する工程、

B. 前記電極を、触媒層と固体高分子電解質膜とが接するように、固体高分子電解質膜の両面に接合する工程、および

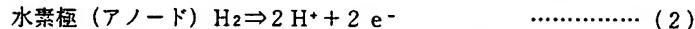
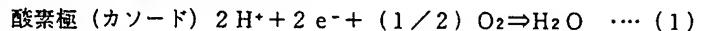
C. 前記電極のガス拡散層から剥離性シートを剥離する工程、を具えることを特徴とする固体高分子電解質膜・電極接合体の製造方法。

【請求項4】 固体高分子電解質膜の両面に、触媒を含有するペーストを塗布して触媒層を形成し、該触媒層の上に、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストを塗布してガス拡散層を形成することにより、固体高分子電解質膜に電極を接合することを特徴とする固体高分子電解質膜・電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電極の内部抵抗を*



この固体高分子電解質膜・電極接合体5においては、高分子電解質膜1は、上述のとおり含水して用いられるので膜内の水分の蒸発状態、および電解質膜の中央部分に触媒層が接合されるために生じる接合部分とその周辺部分との収縮率の違いに起因して変形が起こるので、セバレータで挟持する際にしわになり、運転時にガスのリクが生じる危険性があるという問題がある。

【0006】そこで、高分子電解質膜の両面に触媒層を形成した後、ホットメルト層を有するカバーシートフィルムを用いて、カーボンペーパーやカーボンクロスなどからなるガス拡散層を、各触媒層の外側からホットプレスすることにより接合した固体高分子電解質膜・電極接合体が開発されている（特開平11-45729号公报）。

【0007】

*低減せしめた、固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜・電極接合体およびその製造方法に関する、さらに詳しくは、固体高分子電解質膜、および、触媒層と、カーボン粉末を含有するペーストから形成されたガス拡散層とから成る電極が、一体不可分である固体高分子電解質膜・電極接合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 図3に従来の固体高分子型燃料電池の単セルS1の構造を示す。これは、固体高分子電解質膜1の両面に触媒を含むペーストを用いて触媒層2を形成した後、ガス拡散層31を、各触媒層2の外側からホットプレスすることにより接合した固体高分子電解質膜・電極接合体51を挟んでセバレータ7を配してなる。このガス拡散層31は、反応ガスを供給し、さらに集電体としての機能を有するものであり、カーボンペーパーやカーボンクロスなどからなる。セバレータ7には、ガス流路となる凹状の溝が設けられている。

【0003】 固体高分子電解質膜1は、陽イオン交換樹脂膜である。この膜に含水せると水素イオンが移動するプロトン導電性電解質として作用する。この膜を飽和に含水せることで、常温で $20\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を示す。膜の飽和含水量は温度によって可逆的に変化する。

【0004】 固体高分子電解質膜の両外側のガス拡散層31において、酸素を主成分として含むガスと、水素を主成分として含むガスとを、それぞれの触媒層2に供給することにより、固体高分子電解質膜1と触媒層2との界面において次式(1)及び(2)に示す反応が行われ、その結果として、 $\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ の化学反応エネルギーから直接電気エネルギーを取り出すことができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 燃料電池の性能を向上させるためには、上述の燃料電池反応(1)および(2)を連続かつ円滑に行い、電気エネルギーを効率よく外部に取り出すことが要求されるが、内部抵抗を小さくすることによっても高効率な燃料電池を提供することができる。

【0008】しかしながら、従来のガス拡散層は、導電性を有するカーボンペーパーあるいはカーボンクロスからなり、電解質膜の両面に接合された触媒層に両外側から重ね合わされて、ホットプレスにより接合されている。したがって、触媒層とガス拡散層との接触抵抗が比較的大きい。

【0009】本発明の課題は、効率よく安定な電池出力を提供することができる固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜・電極接合体およびその製造方法を提供す

ることにある。詳しくは、本発明の課題は、触媒層とガス拡散層との接触抵抗を低減せしめることにより、内部抵抗の小さい固体高分子型燃料電池を実現できる固体高分子電解質膜・電極接合体、および固体高分子電解質膜・電極接合体の簡易な製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、このような課題を解決するために、触媒層とガス拡散層とから成る電極において、ガス拡散層を、カーボン粉末を含有するペーストから形成することによって、触媒層とガス拡散層とを一体化し、それによって、触媒層とガス拡散層との接触抵抗を低減でき、効率よく安定な電池出力を提供できることを見出した。

【0011】すなわち、本発明の固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜・電極接合体は、固体高分子電解質膜、およびその固体高分子電解質膜の両面に、触媒層とガス拡散層とから成る電極を具え、その電極において、触媒層と、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストから形成されたガス拡散層とは一体であり、さらに固体高分子電解質膜と電極とが一体であることを特徴とする。

【0012】本発明の他の形態は、上記の固体高分子電解質膜・電極接合体において、フッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする。

【0013】また、本発明の他の形態である固体高分子電解質膜・電極接合体の製造方法は、

A. (1) 剥離性シート上に、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストを塗布して、ガス拡散層を形成し、(2) 該ガス拡散層上に、触媒を含有するペーストを塗布して、触媒層を形成する、ことにより電極を形成する工程、

B. 前記電極を、触媒層と固体高分子電解質膜とが接するように、固体高分子電解質膜の両面に接合する工程、および

C. 前記電極のガス拡散層から剥離性シートを剥離する工程、を具えることを特徴とする。

【0014】さらに、発明の他の形態である固体高分子電解質膜・電極接合体の製造方法は、固体高分子電解質膜の両面に、触媒を含有するペーストを塗布して触媒層を形成し、該触媒層の上に、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストを塗布してガス拡散層を形成することにより、固体高分子電解質膜に電極を接合することを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の固体高分子電解質膜・電極接合体の断面図である。

【0016】本発明の固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜・電極接合体5は、その電極4において、触媒層2と、ペーストから形成されたガス拡散層3とは一体であり、さらに固体高分子電解質膜1と電極4とが一

体である。カーボンペーパーやカーボンクロスなどに代えて、ペーストから形成されたガス拡散層3を用いているため、触媒層2とガス拡散層3との接触抵抗を低減することができる。

【0017】図2は、触媒層とガス拡散層とが一体の電極を示した断面図である。

【0018】本発明の固体高分子電解質膜・電極接合体5を製造するためには、まず、剥離性シート上6に、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストを塗布して、ガス拡散層3を形成する。

【0019】剥離性シート6は、シート上に形成されたガス拡散層から剥離することができるシートであればよく、具体的には、ポリテトラフルオロエチレンのシートを挙げることができる。

【0020】ガス拡散層3を形成するためのペーストは、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストである。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などが挙げられる。

【0021】本明細書において、カーボン粉末およびフッ素樹脂を含有するペーストとは、水と、少なくとも、カーボン粉末およびフッ素樹脂粉末とを混合して調製したペーストをいう。

【0022】フッ素樹脂としてPTFEを用いる場合は、カーボン粉末とPTFEとを含有するペーストは、カーボン粉末とPTFEディスパージョンと、さらに必要であれば水を混合することによっても、カーボン粉末と粉体のPTFEと水とを混合することによっても調製できる。

【0023】カーボン粉末の粒径は、0.01~0.1 μm であり、好ましくは0.02~0.06 μm である。また、フッ素樹脂の粒径は、0.05~0.5 μm であり、好ましくは0.1~0.3 μm である。

【0024】カーボンとフッ素樹脂とは、重量比で2:1~20:1の範囲で用いられる。好ましくは5:1~10:1の重量比で混合される。

【0025】また、ペースト中の水と溶質との重量比は、1:2~5:1であり、好ましくは1:1~2:1である。

【0026】剥離性シートへのペーストの塗布は、慣用のいかなる方法により行なってもよいが、好ましくは、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷である。ペーストは、約0.05~0.5 mm、好ましくは約0.1~0.3 mmの厚さで塗布される。ペーストを塗布した後、使用するフッ素樹脂に応じた加熱温度および加熱時間で加熱し、ガス拡散層3を形成する。フッ素樹脂としてPTFEを用いた場合には、加熱温度および時間は、それぞれ、100℃以上、30分以下、好ましくは120~160℃で5~15分である。

【0027】次に、形成されたガス拡散層3の上に、触媒を含有するペーストを塗布して、触媒層2を形成す

る。

【0028】触媒を含有するペーストは、触媒と適当な媒体とを混合して調製される。媒体は、固体高分子型燃料電池の性能を害さずに触媒と混合されてペーストを調製できる媒体であればいかなるものを用いてもよい。好ましい媒体は、高分子電解質である。

【0029】触媒と高分子電解質とを含有するペーストは、高分子電解質を、アルコール、またはアルコールと水との混合溶媒に溶解させ、触媒を混合することにより調製される。

【0030】触媒は、白金を主成分とする貴金属触媒であり、ロジウム、パラジウム等の他の貴金属を含有することもできる。

【0031】高分子電解質は、パーカルオロカーボンスルホン酸が一般的である。

【0032】高分子電解質とアルコールとは、1:5～1:100の重量比で用いられ、好ましくは1:10～5:100である。触媒と高分子電解質とは、10:1～1:2の重量比で用いられ、好ましくは3:1～1:1である。

【0033】ガス拡散層への、触媒を含有するペーストの塗布は、慣用のいかなる方法により行なわってもよいが、好ましくは、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷である。ガス拡散層3と触媒層2とは、同じ塗布方法を用いて、連続的に形成されることが好ましい。

【0034】触媒を含有するペーストは、約0.01～0.1mm、好ましくは約0.01～0.05mmの厚さに塗布される。ペーストを塗布した後、自然乾燥することにより、ガス拡散層の上に触媒層が一体的に形成された電極が作られる。

【0035】触媒を効率よく利用するためには、触媒層2が、多孔質構造を有する高分子電解質の表層部分に担持された触媒、および該触媒と電気的に接触している電子電導体微粒子のネットワーク構造を具えることが好ましい。

【0036】電子電導体微粒子は、導電性カーボン微粒子、白金黒などの白金を主成分とする貴金属微粒子、LaMnO₃のような複酸化物の微粒子などであり、白金黒およびLaMnO₃は触媒作用があるため好ましいが、経済性という点からは導電性カーボン微粒子が好ましい。電子電導体微粒子の粒径は、1μmより小さく、好ましくは0.1μmより小さく、さらに好ましくは0.05μmより小さい。

【0037】電子電導体微粒子は、触媒担持高分子電解質と電子電導体微粒子とを併せた体積に基づいて、20～80%を占める。

【0038】高分子電解質に担持される触媒の量は、高分子電解質の体積に基づいて1%程度以下である。

【0039】触媒を担持する多孔質構造を有する高分子

電解質は、高分子電解質微粉末から形成される。高分子電解質微粉末は、粒径0.1～100μm、好ましくは0.5～10μm、さらに好ましくは1～5μmのパーカルオロカーボンスルホン酸の微粉末である。適当な粒径を有するパーカルオロカーボンスルホン酸微粉末は、従来公知の方法により製造することができる。

【0040】多孔質構造を有する高分子電解質の表層部分に担持された触媒、および該触媒と電気的に接触している電子電導体微粒子のネットワーク構造を具える触媒層を形成するためには、高分子電解質に触媒を担持させた後に、電子電導体微粒子を混合してペーストを調製する。

【0041】生成ガスである水の凝縮による細孔の目づまりを防止するためには、電子電導体微粒子の一部あるいは全部をPTFEなどのフッ素樹脂であらかじめコーティングされたものにすることで、撥水性を高めてもよい。

【0042】ガス拡散層3と触媒層2とが一体となって構成された電極4は、触媒層2が、固体高分子電解質膜1に接するように、固体高分子電解質膜1の両面に接合され、電極4と固体高分子電解質膜1とが一体となる。

【0043】高分子電解質膜は、陽イオン交換樹脂膜であり、パーカルオロカーボンスルホン酸膜が一般的である。例えば、デュポン社製商品名「ナフィオン」などを挙げることができる。電解質膜の厚さは、20～200μmであり、好ましくは20～100μmである。

【0044】電極4と固体高分子電解質膜1との接合は、100℃以上、好ましくは120℃～160℃の温度、および1.0MPa以上、好ましくは、1.5～5.0MPaの圧力の下で、ホットプレスにより行なわれる。

【0045】電極4を、固体高分子電解質膜1の両面に接合した後に、ガス拡散層3から剥離性シート6を剥離して、固体高分子電解質膜・電極接合体5ができる。

【0046】また、本発明の固体高分子電解質膜・電極接合体は、固体高分子電解質膜1の両面に、触媒を含有するペースト、好ましくは触媒と高分子電解質とを含有するペーストを塗布して触媒層2を形成し、形成された触媒層2の上に、カーボン粉末とフッ素樹脂とを含有するペーストを塗布してガス拡散層3を形成することにより、固体高分子電解質膜1の両面に、直接、電極を形成してもよい。

【0047】この場合は、触媒層もガス拡散層も、ペーストを塗布した後に自然乾燥することにより形成され、固体高分子電解質膜の両面に、触媒層とガス拡散層とを形成した後に、100℃以上、好ましくは120℃～160℃の温度、および1.0MPa以上、好ましくは、1.5～5.0MPaの圧力の下で、ホットプレスして、電極4を、固体高分子電解質膜1の両面に接合した固体高分子電解質膜・電極接合体5ができる。

【0048】

【実施例】本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明は本実施例にのみ限定されるものではない。

【0049】(実施例1) 図2は、本実施例における製造工程で形成された触媒層とガス拡散層とが一体の電極を示した断面図である。

【0050】平均粒径0.03μmのカーボン粉末と、平均粒径0.3μmのPTFEディスパージョン(ディスパージョン中のPTFEの重量%:10~30%)と、水とを用いて、カーボンとフッ素樹脂との重量比が5:1~10:1、水と溶質との重量比が1:1~2:1となるように混合し、ペーストを調製した。厚さ100μmのPTFEシート6上に、そのペーストをスクリーン印刷により厚さ約0.1~0.3mmに塗布した。これを120℃~160℃のオーブン中で、10分以上加熱し、ガス拡散層3を形成した。次に、高分子電解質であるバーフルオロカーボンスルホン酸と、アルコールとを、1:10~5:100の重量比で混合し、さらに、白金を主成分とする貴金属触媒を、触媒と高分子電解質とが、3:1~1:1の重量比となるように混合し、ペーストを調製した。ガス拡散層3の上に、そのペーストをスクリーン印刷により厚さ約0.01~0.05mmに塗布した。これを自然乾燥し、触媒層2を形成することにより、ガス拡散層3と触媒層2とが一体である電極4を連続的に形成した。シート6上に形成された電極4を、図1に示すように、触媒層2が固体高分子電解質膜1に接するように、厚さ20~100μmの固体高分子電解質膜1の両面に配し、120℃~160℃の温度、1.5~5.0MPaの圧力の下で、ホットプレスした。そして、ガス拡散層3からPTFEシート6を剥離し、固体高分子電解質膜・電極接合体5を製造した。得られた固体高分子電解質膜・電極接合体5を挟んでガス溝付きセパレータ(図示せず)を配して、単セルを組み立てた。この単セルの電池出力を、70℃にてH₂/空気で、0.4A/cm²の電流密度において測定すると、750mVであった。

【0051】カーボンペーパーを用いて形成されたガス拡散層31を有する従来の単セル81に比べて、内部抵抗が30%減少した。

【0052】(実施例2) 実施例1と同様に調製したバーフルオロカーボンスルホン酸とアルコールと白金を主成分とする貴金属触媒とからなるペーストを、厚さ20~100μmの固体高分子電解質膜1の両面に、スクリーン印刷により厚さ約0.01~0.05mmに直接塗布した。これを自然乾燥し、触媒層2を形成した。次に、実施例1と同様に調製したカーボン粉末とPTFE粉末とを含有するペーストを調製した。固体高分子電解質膜1の両面に接合された触媒層2の上に、そのペーストをスクリーン印刷により厚さ約0.1~0.3mmに塗布した。これを、自然乾燥し、ガス拡散層3を形成す

ることにより、ガス拡散層3と触媒層2とが一体である電極4を連続的に形成した。次に、両面に触媒層2およびガス拡散層3が形成された固体高分子電解質膜1を、120℃~160℃の温度、1.5~5.0MPaの圧力の下で、ホットプレスして、固体高分子電解質膜・電極接合体5を製造した。得られた固体高分子電解質膜・電極接合体5を挟んでガス溝付きセパレータ(図示せず)を配して、単セルを組み立てた。この単セルの電池出力を、70℃にてH₂/空気で、0.4A/cm²の電流密度において測定すると、750mVであった。

【0053】この製造方法により得られた固体高分子電解質膜・電極接合体を有する電池セルも、カーボンペーパーを用いて形成されたガス拡散層31を有する従来の単セル81に比べて、内部抵抗が30%減少した。

【0054】

【発明の効果】本発明の固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜・電極接合体は、電極のガス拡散層がカーボン粉末を含有するペーストから形成され、触媒層と、ガス拡散層とが一体不可分である電極を用いているため、触媒層とガス拡散層との接触抵抗を低減せしめることができる。したがって、本発明の固体高分子電解質膜・電極接合体を用いると、内部抵抗の小さい固体高分子型燃料電池を提供することができる。

【0055】また、本発明の製造方法によれば、触媒層とガス拡散層と同じ塗布方法を用いて連続的に形成することができ、さらに、触媒層とガス拡散層とが一体化しているために、固体高分子電解質膜との接合も容易である。

【0056】さらにまた、本発明の他の製造方法によれば、固体高分子電解質膜上に、直接、触媒層とガス拡散層とを連続的に同じ塗布方法を用いて形成することができ、一層容易に固体高分子電解質膜・電極接合体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体高分子電解質膜・電極接合体を示す模式断面図である。

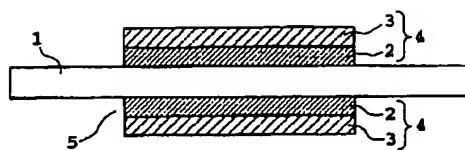
【図2】本発明の製造方法の工程で形成された電極を示す模式断面図である。

【図3】従来の固体高分子電解質膜・電極接合体を用いた単セルを示す模式断面図である。

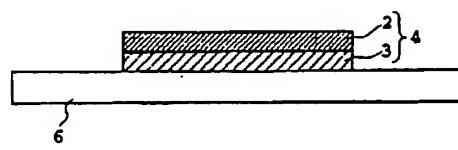
【符号の説明】

1	固体高分子電解質膜
2	触媒層
3, 31	ガス拡散層
4, 41	電極
5, 51	固体高分子電解質膜・電極接合体
6	シート
7	セパレータ
81	単セル

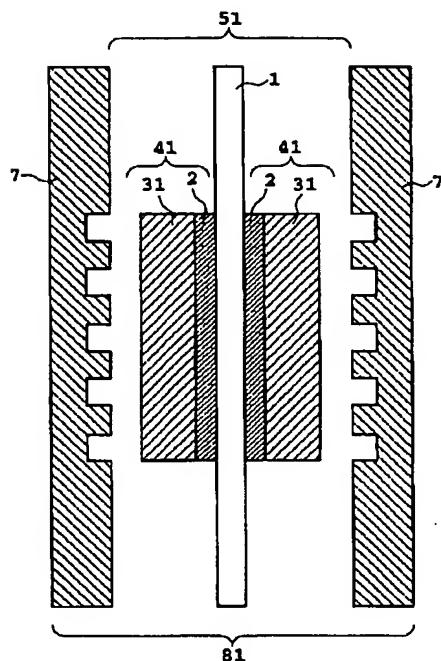
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.CI.7 識別記号

C 0 9 D 127/18

H 0 1 M 4/88

4/96

8/10

F I

C 0 9 D 127/18

H 0 1 M 4/88

4/96

8/10

マーク(参考)

C

K

M

F ターム(参考) 4J002 BD151 DA016 FD116 G002

HA06

4J038 CD121 HA026 NA20 PB09

PC01

5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB08

CC06 DD08 EE03 EE05 EE19

5H026 AA06 BB01 BB02 BB04 CC03

CX04 CX05 EE02 EE05 EE19